

PETROLEUM JPI

P112, second column, lines 13-17

The following order is obtained as a result of actual comparison of activities in the steam reforming of methane and ethane.

$\text{Rh, Ru} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pd, Pt} \gg \text{Co, Fe}$

This order indicates that Rh and Ru show higher activity than Ni among the precious metals.

619
甲第2号証8

異議特許 0201906

3226558

H4. 5. 7

INRIUM

石油探掘・石油精製・石油化学

JPI

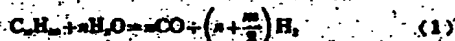
炭化水素の接触スチームリフォーミング*

著 者 地 英 一**

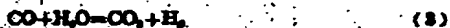
はじめに

炭化水素の接触スチームリフォーミングは炭化水素と水素気とを 700~850°C で反応させて、水素や合成ガスあるいは低沸点都市ガスを製造する目的で古くから研究されてきた反応である。その後この反応はより低温で実施することにより都市ガス等に達したメタンを主成分とする原料ガスの製造にも適用されてきた。

炭化水素のスチームリフォーミングでは、原料炭化水素 (C_nH_m) がまず改質されて CO と H_2 とに転化され、



続いて次の二つの反応によりその平衡組成まで転化される反応である。



この式 (2)、(3) の反応の熱力学平衡から、高温高圧ほど H_2 と CO 、低温高圧ほど CH_4 を主成分とするガスが得られる。

これらの目的に用いられるスチームリフォーミング用触媒はニッケルを主活性成分としており、各種の担体物質の上に支持されて用いられる。高温スチームリフォーミングの触媒と低温スチームリフォーミング用触媒の触媒とはいずれもニッケルを活性物質としてはいるが、両触媒の組成、ニッケルの表面状態は全く異なるもので、高温用触媒は低温では活性を示さないし、低温用触媒は高温にするとシントリングにより失活する。

高温スチームリフォーミングではメタンから重質油まで各種炭化水素原料が用いられ、それぞれに適した触媒が開発されている。その一例を表 1 に示した。軽質原料をスチームリフォーミングする場合には比較的ニッケル含有量の多い (20~30%) 触媒が用いられ、セアルミナやシリカのような酸熱性の担体物質が用いられる。重質原料油を改質する場合には、ニッケル

に対して改質物質となる硫黄や重金属の化合物が含まれ、強制的な操作が困難で、触媒の再生を伴うサイクリングで行われ、ニッケルの含有量も低いのが通例である。この場合には MgO や CaO 等の塩基性物質の含有量が用いられる。いずれの場合でも触媒は高温で使用し、ニッケル核に近い massive な NI 結晶が活性を持っている。それに対して低温でのスチームリフォーミングに用いられる触媒ではラニーニッケルに近い NI が活性成分であると思われる。ニッケル含有量も 50% あるいはそれものもあり、担体にはセアルミナやマグネシアが用いられる。

上述したような水素、合成ガスあるいは原料ガスのような大規模なスチームリフォーミングに加えて、より小規模なスチームリフォーミングの新しい応用が最近注目されている。一つは炭化水素やメタノールを改質して得た軽質原料として用いる試みで、本誌にも前掲されて西ドイツの Siemens 社の研究所¹⁾とアメリカのオハイオ工科大学のジェット推進研究所 (JPL)²⁾が研究開発的研究成果を報告している。

もう一つは燃料電池用の水素を低温で得ようとするものである。高温でスチームリフォーミングを行うと水素のはたけが減少し、一酸化炭素は燃料電池の毒物となるので、さらに低温で CO シフト反応 (反応行い CO の量を減らす必要がある。そこで改質物質にもメタンや二酸化炭素が含まれてもよいから低温でスチームリフォーミングを行って水素を得ようとするものである。

前者の場合ニッケルの運転条件によりリフォーマー 500°C 位から 1,000°C 位まで変換する可能性が大である場合には低温で高水素気比の下で反応を行うので NI 酸化されて活性を失う可能性がある。これらの目的に用いられるか否かは今後の開発を待たねばならない以外の金属を触媒とした炭化水素のスチームリフォーミングも注目する必要があるように思われる。

高温スチームリフォーミングでは原料炭化水素が酸化けたり、物理的因子 (圧力) が重要となるため、メタン炭化水素のスチームリフォーミングの反応機構に関して基本的な研究はなかった。しかし低温スチームリフォーミングが工業的に実施されるようになってから低温での研究の対象となり、反応機構や触媒の作用機構についても進んでいる。

附記 1) 高温スチームリフォーミングとは通常 700~850°C、スチームリフォーミングは 600°C 以下で実施されるもの

表 1 高温スチームリフォーミング用触媒の例

原 料	組 成 (wt%)						文 献
	NI	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	CaO	
低沸点炭化水素	24.1	20.9	21.2	5.3	1.9	16.7	1)
"	35.1	20.0	30.3	5.1	0.9	15.9	1)
"	20.2	20.4	14.7	4.7	4.8	11.7	2)
高沸点炭化水素	5.2	35.0	4.1	29.5	1.9	23.3	3)
"	3.4	1.4	1.3	90.9	3.6	-	3)

* 昭和 31 年 9 月 27 日受理

** 早稲田大学理工学部応用化学科 (160 東京都新宿区西大塚 4-170) Dept. Applied Chemistry, School of Science & Engineering, Waseda University (4-170, Nishi-shinjyo, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

これまでスチームリフォーミングプロセスについては本誌をはじめ多くの誌載や解説があるので、ここではまず Ni 触媒によるスチームリフォーミングについて、ついで Ni 以外の金属を触媒とする反応について最近の研究を中心に紹介する。

1 ニッケル系触媒によるスチームリフォーミング

1.1 反応生成物

Ni 上でのスチームリフォーミングの反応生成物で特徴的なことのひとつは、メタン以外の炭化水素が触媒的には生成しないことがある^{10,11)} ことである。600°C ではプロパンやブタンの改質中に低級オレフィンが生成するとの報告¹²⁾ もあるが、これは熱分解の生成物であると考えられる。

したがって原料炭化水素は Ni 上に吸着していることは確かであるが、メタン以外の分解上の炭化水素が生成しないので吸着の仕方は確かではない。スチームリフォーミングに似た反応として、水素気の代わりに水素を用いた水素化分解反応がある。この反応は古くからよく研究されているが¹³⁾、Ni 上ではパラフィン炭化水素の末端からの逐次的なメチル基の脱離が進行することがわかっている^{14,15)}。反応生成物は水素分圧や温度によって異なるが、ペンタンについて示すと図1の反応模式に従って進行すると考えられている¹⁶⁾。

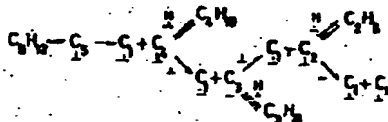
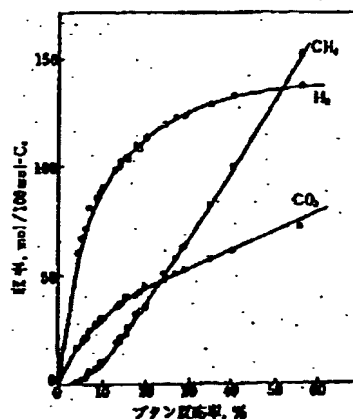


図1 Ni 上でのペンタンの水素化分解機構¹⁶⁾

ペンタンは C₄ 炭着物として末端で吸着し、C₄ と C₁ ラジカルに分解するが、C₄ ラジカルは吸着水素と反応するとブタンとなる。しかし吸着水素が十分だとさらに脱メチルを受け最終的には C₃ 炭着物 (CH₃)₂ まで分解される。水素の存在しない系でのエタン、プロパンあるいはネオペンタンの Ni 上での炭着物は C₂ 炭着物 (おそらく CH₃)₂ であることが LEED を用いた研究¹⁷⁾ によっても明らかにされている。

すなわち水素化分解では炭化水素と Ni との接触が長いと CH₃ まで分解されると考えられる。スチームリフォーミングでは、例え、村上¹⁸⁾ も想定しているように、CH₃ と H₂O との反応で CO と H₂ とが生成する過程に非連続増が含まれていると考えられており、炭化水素と Ni 活性点との接触は十分長いものと考えられる。エタンの水素化分解では CH₃ と水素との反応は速く、C-C 結合の切断が非連続と考えられているが、実際に 500°C における Ni 上でのエタンの水素化分解¹⁹⁾ とスチームリフォーミング²⁰⁾ の初期

図2のフェルカール芳族炭化水素の反応では脱アルキル反応によりベンゼン環が生成する。この反応については図5、五十嵐ら²¹⁾ により詳細に研究されているが、いまだスチームリフォーミングとは異なるので、ここでは省略する。



●: n-ブタン, ○: イソブタン

図2 n-ブタンおよびイソブタンのスチームリフォーミング生成物の収率 (実線) と収率 (プロット) との比較 (570°C)

反応速度を比較すると前者は後者よりもだいたい1オーダー高い。このこともスチームリフォーミングでは C-C 結合のよりも CH₃ の水素気との反応による脱離が非連続となつてことを示唆する。

スチームリフォーミングの生成物組成を熱力学平衡計算と比較してみると、原料炭化水素の反応率のどのレベルでも、出てくる CO, CO₂ および CH₄ の組成は平衡値とよく一致する^{22,23)}。その一例を図3に示した。図中実線は式 (2), (3) 反応の平衡を仮定して計算した生成物組成より求めた収率プロットは実験値である。570°C 程度の改質温度でも生成物の組成はイソブタンを原料とした場合にも、n-ブタンを原料とした場合にも平衡値とよく一致していることがわかる。こゝとは反応 (2), (3) の正逆反応は非常に速く進み、反応 (1) 系反応の中にこの反応全体の非連続増があることを示している。

1.2 反応の熱力学

スチームリフォーミングの熱力学はメタンに関しては古く研究がなされてきた。比較的新しい研究としては Boi

表2 炭化水素のスチームリフォーミングの熱力学結果

触媒	炭化水素	反応温度	反応圧力	反応次数		文
				炭化水素	水素量	
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.075 Ni)	C ₂ H ₆	450	1	—	-0.60	19)
	C ₃ H ₈	500	1	0.54	-0.33	19)
	C ₄ H ₁₀	550	1	—	-0.23	19)
Ni/MgO-Al ₂ O ₃	C ₂ H ₆	500	1	—	0~-0.48	19)
	C ₃ H ₈	500	1	—	0.0	19)
	C ₄ H ₁₀	500	1	0.4	-1.08	19)
	C ₂ H ₆	500	1	0.6	0.13	19)
	C ₃ H ₈	500	1	—	—	—
Ni/γ-Al ₂ O ₃	n-C ₂ H ₅	425~475	30	8	1	9)
	n-C ₃ H ₇	404~481	30	1	-0.6	26)
	n-C ₄ H ₉	370~450	1	0	1	27)
Ni/γ-Al ₂ O ₃	n-C ₂ H ₅	350~450	15	0.3	0~-0.07	28)
	n-C ₃ H ₇	350~450	—	—	—	—
Ni/SiO ₂	Cyc-C ₆ H ₁₁	400~480	1	0	0~1	29)

よれば 800~900°C, Ni ホイル上でのリフォーミング反応の速度はメタンの化学吸着による CH_4 ラジカルの生成速度に律せられ、総括反応速度は

$$r = \frac{k_1 P_{\text{CH}_4}}{1 + a(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) + b P_{\text{CO}}} \quad (4)$$

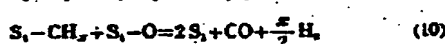
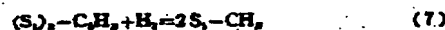
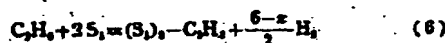
によって与えられるとした¹⁰⁾。また律速段階は温度によって変化し、700°C 以上では $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 触媒上でも律速段階がメタンの吸着過程にあるが、400~500°C では吸着 CH_4 ラジカルと水蒸気から生じた吸着酸素との反応に律速段階があり反応速度は

$$r = k_1 P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2} \quad (5)$$

で示されるとした¹⁰⁾。用いた触媒や反応器によって境界の温度域は一定でないが、一般的にいて高温ではメタンの吸着が律速、低温で表面反応が律速となっている。また上記の速度式にも示されているように、表面反応律速の場合には水素によって阻害される¹¹⁾。メタンの吸着律速の場合には水素の阻害作用が認められていない^{10), 12), 13)}。

メタン以外の炭化水素のスチームリフォーミングはもっと複雑であり、反応速度は触媒の担体やプロモーターあるいは反応条件によって大きな影響を受ける。表2に各種 Ni 触媒上でのスチームリフォーミングで得られた反応速度のベキ数表示式を示した。炭化水素に関しては0~1次であるが、水蒸気に対する次数は表2の結果でも-1~-1/2 程度の値で変化しており、-2 次程度の低い反応次数も報告されている¹⁴⁾。

Rostrup-Nielsen¹⁵⁾ は水蒸気に対する次数に対して示す担体や反応条件の複雑な影響を説明するため、エタンのスチームリフォーミングに対して次の反応機構を提案した。



ここで、 S_1, S_2 はそれぞれ $\text{Ni}, \text{Al}_2\text{O}_3$ 上の活性点を示している。

この反応機構を定常状態近似で解くと、次の速度式が得られる。

$$r = \frac{k_1 L P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{[1 + (2k_4/k_5)(1/K_W)(P_{\text{C}_2\text{H}_6}/P_{\text{H}_2\text{O}})P_{\text{H}_2} + K_W(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})]} \quad (12)$$

ここで、 $L = (\text{S}_1) + (\text{S}_1 - \text{CH}_3) + (\text{S}_1 - \text{O})$ 、すなわち Ni 活性点の和、 $k_1 = k_1$ (吸着速度定数)、 $k_2 = k_2$ (表面反応速度定数)、 $K_W = K_1 \cdot K_2$ (水蒸気の吸着平衡定数) である。

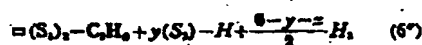
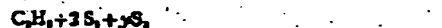
この速度式から水蒸気に対する次数が水蒸気の吸着平衡定数、速度定数 k_1, k_2 の大きさにより負の値から正の値まで大きく変化することが説明できる。 K_W の値は式 (8), (9) の反応の平衡定数の積であり、反応次数は担体物質の水蒸気に対する吸着力によって影響される。実際に活性炭やゾルコニアを担体とした場合にはスチームリフォーミングの活性は著しく低い。また反応温度も炭化水素の吸着と表面反応の活性化エネルギー、水蒸気の吸着熱の大きさに対応して反応次数に影響を及ぼす。

ただ Rostrup-Nielsen も指摘するように、スチームリフォーミングに対する水素の影響は複雑でありこの速度式では説明されない。速度式 (12) はベキ数表示に直すと、限られた圧力範囲で次のように近似できる。

$$r = k_1 P_{\text{C}_2\text{H}_6} P_{\text{H}_2}^{-1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/2} \quad (13)$$

速度式 (13) によれば水素に関する次数は水蒸気に関する次数と正負の異なる同じ数値にならねばならないが、実験値では必ずしもこの関係は成り立っていない。

これに対して Rostrup-Nielsen は Boundary¹⁶⁾ の与えた水素化分解機構の新しい解釈に従って反応 (6) を次のように書きかえることによって式 (14) に示したベキ数表示の反応速度式を得ている。



エタンの吸着過程が吸着性な水素によるため水素に対する依存性は複雑なものになるだろうとしているが、水素の関与の仕方はまだ明らかではない。

炭化水素は吸着して CH_4 となるが、この吸着種と反応する相手には Ni 上の酸素吸着種を想定している。この吸着種は Ni 上での D_2O の交換反応を研究した McNaught¹⁷⁾ によっても提案されている。また赤外分光法で V 膜と Ni 膜上での H_2O の吸着を調べた Blyholder¹⁸⁾ の結果では、V 膜上で水が V-OH という吸着種を与えるのに対して Ni 膜ではこのような吸着種が観察されないことが示されている。したがって Ni 上では水蒸気からは Ni-OH よりも Ni-O の吸着種が生じるものと考えられる。

吸着種 Ni-O は前述したメタンのスチームリフォーミングにおいても CH_4 ラジカルの反応相手と考えられたが、Bodrov¹⁹⁾ が Ni と H_2O とから直接 Ni-O 吸着種が生じると考えたのに対して、Rostrup-Nielsen¹⁵⁾ は Ni-O の生成には反応 (8) のように担体が関与するとした点に相違があり、担体の動力学的に反響する影響を説明している。水蒸気の吸着に担体が関与していることは他の研究者^{20), 21), 22)} によっても示唆されている。

担体の効果の別の考え方として炭化水素からの吸着種 CH_4 の X 値が担体の電子供与性によって変化することが松本²³⁾ により提案されている。

Ni 触媒にあらかじめ炭化水素のみを吸着させた吸着相を焼くして D_2 を導入すると重水素化メタンが生成する。その D 分布より CH_4 の X 値を求めるという方法で、各種担体付 Ni 触媒上での CH_4 の構造を決めた。その結果図3に示すように担体により X 値が変化し、X 値の大き

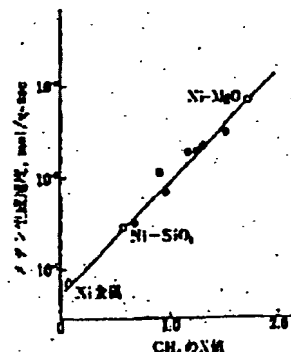


図3 X 値とメタン生成速度との関係
●: 工業試料触媒

な触媒はメタン生成速度も大で、 CH_4 の反応性が大きいことが示された。この結果は Rostrup-Nielsen¹⁰⁾のエタンのスチームリフォーミングの動力学モデルでいうと、表面反応(10)の速度定数 k_1 に対する相対効果といえよう。

1.3 炭素析出

スチームリフォーミングの副反応としては炭素析出反応がある。この炭素析出反応は金属化合物による被毒や Ni 金属のシタリングとともに触媒活性の劣化の原因となる。スチームリフォーミング中の炭素析出には一酸化炭素の不均化と炭化水素の脱水素重合とが考えられる。



Ni 金属は両反応の触媒となるが¹¹⁾、反応(15)は原系の水素/炭化水素比を選択することにより熱力学平衡的にさけることができる。反応(16)の詳細は明らかではないが、 CH_4 から逐次的脱水素により強炭素種が生成することが知られており^{12,13)}、この炭素種が重合により析出炭素になると考えられている。この反応は比較的に遅い反応であり¹⁴⁾、Ni 表面に CH_x があがる速度が時間差を必要とする。いずれにしても炭化水素からの炭素析出は熱力学的には抑制できないので、スチームリフォーミングに比べて炭素析出反応が十分に遅い触媒を選択せねばならない。

炭素析出を抑制する触媒の調製法としては、 MgO などのアルカリ土類酸化物を担体とする方法¹⁵⁻¹⁷⁾、アルカリ金属酸化物^{18,19)}、やウラン酸化物²⁰⁾を加える方法が報告されている。

Andrews²¹⁾ はアルカリの効果として担体の酸性点を中和することにより担体上への炭素の析出を抑制すること、析出した炭素と水素との反応をアルカリが促進することをあげている。しかしエタンの水素化分解における Fe 触媒について Cimino ら²²⁾が提案したように、アルカリが炭化水素の吸着の深さ (depth)、すなわち脱水素の程度を制御するという考え方はスチームリフォーミングに適用できないであろうか。エタンの水素化分解では C_2H_6 吸着種の X 値がアルカリの添加で大きくなるとされている。

図3に示した結果はアルカリ土類酸化物について、この考え方がスチームリフォーミングにおける担体効果に適用できることを裏付けたもので、担体がシリカからマグネシアへと塩基性 (電子供与性) を増すに従って CH_4 の X 値が大なることを示している。松本²³⁾はこの X 値をあらかじめ測定することにより、その触媒の炭素析出による劣化のしやすさ、逆にいえば寿命を長時間の活性試験をすることなしに予測できるとした。

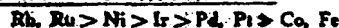
一方、Blatta, Dixon²⁴⁾は炭素析出に対するウラン酸化物の効果、Rostrup-Nielsen²⁵⁾はマグネシアの担体としての効果を、これらの物質が水分子に対する親和力が強いことによることを説明した。すなわち CH_4 のスチームリフォーミングと炭素への反応とは競争反応であり、反応(8)の平衡定数の大きな触媒では Ni-O 吸着種が生成しやすく、スチームリフォーミングが優先して炭素析出が起こりにくいとされている。

2 ニッケル以外の金属触媒

1968年に Dowden ら²⁶⁾は従来の触媒選定の手順から、スチ

ームリフォーミングの触媒として Ni とともに貴金属が活性することを予測している。その手法は与えられた目的 (target reaction) とそれに伴って起こると考えられる副 (parasitic reaction) を構成するいくつかの反応過程をそれぞれの過程の熱力学的な起こりやすさの比較から、仮反応機構 (virtual mechanism) を組立て、その成分過程を望ましい過程を促進し、望ましくない副反応を抑制するな触媒を選ぶというものである。スチームリフォーミングで種々の過程を含むため簡単ではないが、炭化水素の分解、脱水素、水素の分解等の各過程における活性序列から貴金属の活性は $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ などが全体を通じて妥当であると提案している。

実際にプロパン²⁷⁾やエタン²⁸⁾のスチームリフォーミングに活性を調べると次の序列が得られる。

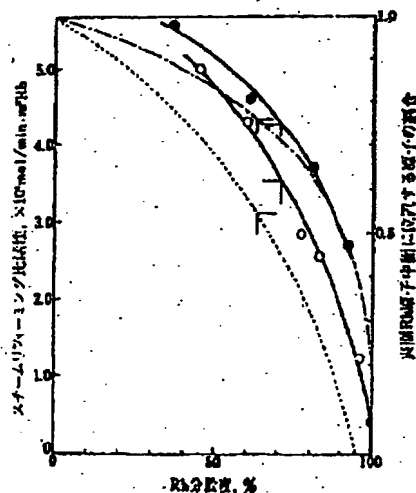


この序列では貴金属のうち Rh と Ru が Ni よりも活性があることがわかる。

Rh-アルミナ触媒上での n-ヘプタンのスチームリフォーミングでは Ni 系触媒の場合と異なり、反応初期すなわち低圧の領域では生成ガス組成と熱力学平衡組成とは一致しない。CO は平衡値より多く、 CO_2 は逆に少なくなる。この Rh-アルミナ触媒では炭化水素のスチーム分解による CCl_2 の生成 (反応(11)) に比べると反応(12)、(13)が速いを示している。

また Rh-アルミナ系触媒は n-ヘプタンのスチームリフォーミングに対して 550~800°C と、同一 Ni 触媒の使用できる温度域に比べて広い温度域で高い活性を示した²⁹⁾。

Rh-アルミナ系触媒はアルキル芳香族炭化水素の脱アル反応の触媒としてソ連の Rabinovich, Treigler ら³⁰⁻³²⁾に研究されてきた。彼らはまた n-ヘプタン等のパラフィン系炭化水素の芳香族化もスチームリフォーミングと並行して進行することを明らかにしている^{33,34)}。この芳香族化および脱アル反応が起こるため Rh-アルミナ触媒上でのスチームリフ



○: Rh-アルミナ (n-ヘプタン), ○: Rh-シリカ (n-ペンタン), ---: 表面モデル, —: 体積モデル
図4 Rh のスチームリフォーミング比活性

ミグでは直鎖に 6 以上の炭素を有するパラフィン炭化水素やアルキルベンゼンはベンテンやベンゼンに比べて反応性が低くなる¹¹⁾。

筆者ら¹²⁾は Rh-アルミナ、Rh-シリカ上での炭化水素のスチームリフォーミングを検討した結果、図 4 に示すように Rh 金属表面積あたりの活性 (比活性) が触媒中の Rh の分岐度すなわち Rh 金属の結晶の平均粒径に依存することを見いだした。スチームリフォーミングの比活性は Rh 分岐度が大、すなわち Rh 結晶粒径が小さくなる程減少した。

金属結晶の表面には面 (face)、角 (corner)、稜 (edge) 等に位置する金属原子が存在するが、その各々の割合が金属結晶の形状、結晶型、粒子のモデルにどのように依存するかは van Haverdeld, Hartog¹³⁾ によって示されている。Rh について八面体および四面体の粒子モデルを仮定して、全表面原子に対する面に位置する原子の割合を求めると、図 4 に示した結果が得られる。

スチームリフォーミングにおける Rh の比活性と面に位置する Rh 原子の割合は共に Rh の分岐度に対して同様の変化をすることが図 4 よりわかる。それに対して芳香族化における比活性は角や稜のように面上の原子に比べて低配位数の Rh 原子の割合とよい対応を示した。

Rh は Ni に比べるとはるかに高価な金属であり、触媒として用いる場合にはできるだけ高分散な、微細な結晶として用いるのが望ましいが、アルミナやシリカに担持した場合には分岐度を高くすると芳香族化が起こりやすくなり、スチームリフォーミング活性が低下する。したがってスチームリフォーミングにより活性な Rh 触媒を得るには芳香族化を抑制するような工夫が必要である。

たとえば第 2 成分の金属を添加して Rh とのバイメタリック触媒とすると、担体とか添加物により Rh の触媒作用を改良することが考えられる。Pt を添加すると α -ヘプタンのスチームリフォーミングに対する Rh 触媒の活性が促進されることが見いだされている。また最近五十嵐、萩野¹⁴⁾は $MgWO_4$ を担体とすると著しく活性の大きなスチームリフォーミング用 Rh 触媒が得られることを報告しており、大変興味ある結果が得られている。この担体が優れているのは芳香族化を抑えるということではなく、Rh 上への炭化水素の強吸着を防いで水蒸気との反応を円滑に行わせる作用をしていると考えられている。これはちょうど Ni 触媒の場合のアルカリ土類炭酸化物担体の効果に類似している。

Ru 触媒は Rh 触媒に匹敵する活性を有しているが、酸素と反応して揮発性で有毒な RuO_4 を形成することもある。その触媒作用についてはあまり研究報告されていない。そのほかに Mo 流動層 (360°C) によるメタンの反応に関する報告¹⁵⁾もあるが、活性な触媒としては Ni, Rh, Ru を主体とする触媒に限られるようであり、今後ともこれらの金属が研究の対象になるであろう。

Rh 触媒は Ni 触媒に比べると高活性で、しかもより広範囲な温度領域で使用できる。また空気 (酸素) などの酸化剤による酸化に対しては Ni に比べて熱力学的にはるかに安定であるという利点を有する。ただ Ni 触媒よりも高価であるので大規模な水素 (合成ガス) 製造というより、前述した自動車用の炭

化質燃料や燃料電池用金属製造のような、どちらかという小規模な特殊な用途が対象となるであろう。

引 用 文 献

- 1) Arnold, M.R., Atwood, K., Baugh, H.M., Smyser, H.D., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 999 (1952).
- 2) Ber. 607, 419 (1962).
- 3) 青木万雄, 石油誌, **3**, (6), 409 (1962).
- 4) 斎藤 正, 石油誌, **11**, (9), 760 (1976).
- 5) Henkel, H.J., Koch, C., Kottke, H., Smol, R.V., *Siemens Forsch.-u. Entwickl.*, **2**, (1), 66 (1973).
- 6) Fric, W., *Siemens Forsch.-u. Entwickl.*, **2**, (1), 63 (1973).
- 7) Automotive Engineering, SAE, **82**, (2), 42 (1974).
- 8) Housman, J., Cerini, D.J., SAE Paper No. 140800 (1974).
- 9) Blatta, K.S.M., Dixon, G.M., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2217 (1967).
- 10) Phillips, T.R., Yarwood, T.A., Mulheir, J., Turner, G.E., *J. Catalysis*, **17**, 28 (1970).
- 11) Schnell, C.R., *J. Chem. Soc.*, (B) 156 (1970).
- 12) 萩野徳雄, 五十嵐 正, 石油誌, **10**, (8), 634 (1975).
- 13) Sinfelt, J.H., *Adv. in Catalysis*, **23**, 91 (1973).
- 14) Kikuchi, E., Morita, Y., *J. Catalysis*, **31**, 217 (1969).
- 15) Motomoto, H., Saito, Y., Yoneda, Y., *ibid.*, **10**, 101 (1970).
- 16) Maier, G., Anderson, J.R., Johnson, R.B., *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **320**, 237 (1970).
- 17) 五十嵐 正, 石油誌, **12**, (4), 139 (1976).
- 18) Sinfelt, J.H., *Catalysis Rev.*, **2**, 175 (1969).
- 19) Rostrup-Nielsen, J.R., *J. Catalysis*, **31**, 123 (1973).
- 20) Bodrov, I.M., Apel'sbaum, L.O., Temkin, M.I., *Kinet. Katal.*, **3**, (4), 696 (1964).
- 21) Bodrov, I.M., Apel'sbaum, L.O., Temkin, M.I., *ibid.*, **3**, (4), 621 (1967).
- 22) Bodrov, I.M., Apel'sbaum, L.O., Temkin, M.I., *ibid.*, **3**, (5), 1068 (1968).
- 23) Quach, Q.P., Rouken, D., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 445 (1975).
- 24) Akers, W.W., Comp, D.P., *A.I.Ch.E. Journal*, **1**, (4), 471 (1955).
- 25) Ross, J.R.H., Steel, M.C.F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 10 (1973).
- 26) Blatta, K.S.M., Dixon, G.M., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **8**, (3), 324 (1969).
- 27) 斎藤 正, 萩野 徳雄, 五十嵐 正, 石油誌, **11**, 2405 (1976).
- 28) Phillips, T.R., Mulheir, J., Turner, G.E., *J. Catalysis*, **18**, 233 (1969).
- 29) Barnshova, S.A., Slovkhova, T.A., Bahadon, A.A., *Kinet. Katal.*, **1**, 303 (1966).
- 30) Boudart, M., *A.I.Ch.E. Journal*, **18**, (3), 485 (1972).
- 31) McNaught, W.G., Kemball, C., Leach, H.F., *J. Catalysis*, **34**, 98 (1974).
- 32) Blyholder, G., Shasta, R.W., *ibid.*, **38**, 152 (1975).
- 33) 松本英之, 石油誌, **10**, 123 P (1974).
- 34) 西山誠二, 石油誌, **17**, (6), 454 (1974).
- 35) Kemball, C., *Discuss. Faraday Soc.*, **41**, 120 (1966).
- 36) Frennet, A., Liguard, G., *Surface Sci.*, **10**, 80 (1969).
- 37) 斎藤 正, 萩野 徳雄, 五十嵐 正, 石油誌, **11**, (4), 687 (1971).
- 38) Rostrup-Nielsen, J.R., *J. Catalysis*, **31**, 114 (1974).
- 39) 松本英之, 石油誌, **18**, (3), 71 (1976).
- 40) Andrew, S.P.S., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **8**, (3), 521 (1969).
- 41) Nicklin, T., Farrington, F., Whitaker, R.J., *I.G.E.J.*, **10**, 131 (1970).
- 42) Cimino, A., Boudart, M., Taylor, H.S., *J. Phys. Chem.*, **68**, 795 (1964).
- 43) Dowden, D.A., Schnell, C.R., Walker, G.T., *N. Intern. Congr. Catalysis, Preprint No. 62* (1968) Moscow.
- 44) Kikuchi, E., Tanaka, S., Yamazaki, Y., Morita, Y., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **18**, (2), 95 (1974).
- 45) Kikuchi, E., Yamazaki, Y., Morita, Y., *Bull. Japan Petrol.*

- Inst.*, 17, (1), 3 (1975).
- 46) Rabinovich, G.L., Maslyanskii, G.N., Treiger, L.M., *Kinet. Catal.*, 12, 1567 (1970).
- 47) Treiger, L.M., Rabinovich, G.L., Maslyanskii, G.N., *Petrof. Inst. Chemistry USSR*, 12, 1 (1972).
- 48) Oandichuk, A.I., Rabinovich, G.L., Treiger, L.M., Tolareva, A.A., Sherstoboyeva, N.V., *ibid.*, 14, 33 (1974).
- 49) Rabinovich, G.L., Treiger, L.M., Maslyanskii, G.N., *ibid.*, 13, 189 (1973).
- 50) Treiger, L.M., Rabinovich, G.L., Maslyanskii, G.N., *Doklady Akademi Nauk SSSR*, 232, (1), 130 (1975).
- 51) Kikuchi, E., Ito, K., Morita, Y., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 17, (2), 206 (1975).
- 52) Kikuchi, E., Ito, K., Ito, T., Morita, Y., *J. Catal.*, 印出中.
- 53) van Hareveld, R., Hartog, F., *Surface Sci.*, 13, 189 (1969).
- 54) 高見勝一, 五十嵐 哲, 萩野誠定, 第30回燃料学会(A)予試集, 38 (1976).
- 55) Vanderhoff, J., Kallaguios, S., *Can. J. Chem. Eng.*, 49, 495 (1971).

1月号予告

- 特 集 炭素化反応における触媒作用.....持田 勲, 竹下健太郎
 ニトロパラフィン生成法の進歩.....木村 繁
 高分子吸着移動性とその応用.....田村重夫
 人工衛星と石油の触媒.....藤田 英
 西ヨーロッパのエネルギー見通し.....神崎 達
 プラスチックの使われ方—包装.....岸本 昭
 産 業 セカンドジェネレーションの重油脱硫装置.....工藤忠次郎, 家村博一, 佐藤洋三, 加藤 宏,
 朱家清之, 竹内夫満, 山田泰司, 吉田五一
 論 文 水素存在下における n-プロピルベンゼンの脱分岐反応.....石渡真穂子, 矢作直男, 富永 博夫
 ベンゼン溶液中におけるアルデヒド類の触媒酸化.....竹内雄男, 長 孝, 柳井 弘, 長 哲郎
 トルエンの触媒酸化脱水素二酸化反応における $B_2O_3-SnO_2$ 触媒の形態変化.....創 徳 徳, 河合 是
 研 究 熱分解プロセス (第3回) ディレドコーキング (その1).....道村一正
 文 献 概 介 製造設備.....鈴木 功, 松井雅治
 解 説 石油学会重油硫黄分極率試験第4ロット試定経過.....石油学会標準試験委員会